Ueber

Allyltolylhydrazin

sowie Derivate des

Allyl- und Styrylphenylhydrazin.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt von

Karl Luxembourg

aus Aachen.

Rostock.

Universitäts-Buchdruckerei von Adler's Erben.

1893.

Referent: Professor Dr. **Michaelis.**

Einleitung.

Eine der reactionsfähigsten Verbindungen der organischen Chemie ist das im Jahre 1875 entdeckte Phenylhydrazin. Einerseits liefert es eine grosse Zahl einfacher Substitutions- und Condensationsproducte, andrerseits gelang es, mittelst desselben eine Reihe ringförmig geschlossener, stickstoffhaltiger Verbindungen herzustellen.

Es wurde zuerst von E. Fischer[1]) aus der Diazobenzolsulfonsäure dargestellt, welche er durch Diazotiren des salzsauren Anilins und Behandeln des hierbei entstandenen Diazobenzolchlorids mit neutralem schwefligsauren Alkali erhalten hatte. Das gebildete diazosulfonsaure Salz giebt bei der Reduction mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung das hydrazinsulfonsaure Salz. Aus diesem wird mit heisser concentrirter Salzsäure chlorwasserstoffsaures Phenylhydrazin gewonnen.

Die Reactionen verlaufen nach folgenden Gleichungen:

1) $C_6H_5NH_2 \cdot HCl + NaNO_2 + HCl =$
$C_6H_5N : NCl + 2\,H_2O + NaCl.$

2) $C_6H_5N : NCl + Na_2SO_3 =$
$C_6H_5N : NSO_3Na + NaCl.$

---

[1]) Ann. f. Chem. u. Pharm. 190. S. 67.

3) $C_6H_5N : NSO_3Na + H_2 =$
$C_6H_5NH - NHSO_3Na.$

4) $C_6H_5NH - NHSO_3Na + HCl + H_2O =$
$C_6H_5NH - NH_2 \cdot HCl + NaHSO_4.$

Eine andere Methode, nach welcher Phenylhydrazin dargestellt wird, ist die von V. Meyer und Lecco[1]) ausgearbeitete; wendet man als Reductionsmittel Zinnchlorrür und Salzsäure an, so erhält man ohne Umwege aus Diazobenzolchlorid salzsaures Phenylhydrazin:

$C_6H_5N : NCl + 2\,SnCl_2 + 4\,HCl =$
$C_6H_5NH - NH_2HCl + 2\,SnCl_4.$

Ersetzt man im Phenylhydrazin das Wasserstoffatom des NH-Restes gegen ein Kohlenwasserstoffradical, so erhält man secundäre, unsymmetrische, sogenannte α-Hydrazine; substituirt man dagegen ein Wasserstoffatom des Amin-(NH_2)-Restes durch ein Kohlenwasserstoffradical, so erhält man symmetrische, secundäre, β-Hydrazine.

Um zu ersteren zu gelangen[2]), wandelt man die secundären Amine durch salpetrige Säure in Nitrosoamine um und reducirt diese mit Zink in essigsaurer Lösung:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ R' \end{matrix}\!\!>\!NH + HONO = \begin{matrix} C_6H_5 \\ R' \end{matrix}\!\!>\!N - NO + H_2O.$$

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ R' \end{matrix}\!\!>\!N - NO + 2\,H_2 = \begin{matrix} C_6H_5 \\ R' \end{matrix}\!\!>\!N - NH_2 + H_2O.$$

Doch stellt man in den meisten Fällen dieselben bequemer nach der von A. Michaelis[3]) ent-

---

[1]) Berichte. 16. S. 2976.
[2]) E. Fischer, Ann. 190. S. 152.
[3]) Berichte. 19. S. 2448. Ann. 252. S. 272.

deckten Methode vermittelst Natriumphenylhydrazin ($C_6H_5NNa - NH_2$) dar, das durch Einwirkung von Natrium auf Phenylhydrazin erhalten und durch Destillation vom gleichzeitig gebildeten Anilin getrennt wird; dieses reagirt mit Alkylbromid nach der Formel:

$$C_6H_5NNa - NH_2 + R'Br = NaBr + C_6H_5NR' - NH_2.$$

Die β-Hydrazine erhält man durch Reduction der Azokörper; so z. B. das Hydrazobenzol (ein symmetrisches Diphenylhydrazin) aus dem Azobenzol:

$$C_6H_5N : NC_6H_5 + H_2 = C_6H_5NH - NHC_6H_5.$$

Ferner bei der directen Einwirkung von Bromalkyl auf Phenylhydrazin, wobei sich sowohl das symmetrische, wie das unsymmetrische Hydrazin und zwar das letztere der Hauptmenge nach bildet. Letzteres giebt noch durch Vereinigung mit überschüssigem Bromalkyl Veranlassung zur Bildung von Azoniumbromid:

$$\begin{array}{c} R' \\ C_6H_5N - NH_2 \\ \diagup\!\diagdown \\ R'Br \end{array}$$

einer substituirten Ammoniumverbindung.

Zur Trennung dieser Producte hat E. Fischer[1]) eine vorzügliche Methode ausgearbeitet: nachdem man die Azoniumverbindung nebst entstandenem halogenwassersauren Phenylhydrazin durch ihre Unlöslicheit in Aether isolirt oder durch Ausschütteln mit Wasser in Lösung gebracht, behandelt man das Gemisch von symmetrischen und unsymmetrischen Hydrazinen zur Oxydation mit Quecksilberoxyd; die

[1]) Ann. 199.

α-Hydrazine liefern hierbei nicht flüchtige, feste, gut krystallisirte Tetrazone:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ R \end{matrix}\!\!>\!N - N : N - N\!<\!\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ R \end{matrix}$$

während die β-Hydrazine ölige, mit Wasserdämpfen flüchtige Azokörper geben, die durch gelinde Reduction mit Natriumamalgam in β-Hydrazine zurück verwandt werden können.

Nicht ganz so verläuft die Einwirkung von Allylbromid $CH_2 = CH - CH_2Br$ auf Phenylhydrazin. E. Fischer und Knoevenagel[1]), die beide Körper in der Absicht, einen ringförmig geschlossenen Körper, ein Dihydrophenylpyrazolin zu erhalten. auf einander einwirken liessen, fanden, dass durch einfache Umsetzung ein Allylphenylhydrazin entsteht, das sie als ein symmetrisches Hydrazin bezeichneten, da es durch Quecksilberoxyd zu einem Azokörper, Azoallylphenyl, oxydirt wurde.

C. Claessen[2]) versuchte hierauf, durch A. Michaelis veranlasst, ein unsymmetrisches Allylphenylhydrazin herzustellen aus Natriumphenylhydrazin und aus Allylphenylnitrosamin; er fand, dass das auf beide Weise hergestellte vollständig mit dem von Fischer erhaltenen in allen seinen Eigenschaften übereinstimmte, woraus er den Rückschluss, dass auch dieses asymmetrischer Natur sein müsste, machte.

Die Bildung des Azokörpers durch Quecksilberoxyd erklärte er durch Umlagerung und zeigte, dass bei Benutzung eines gelinderen Oxydationsmittels — Eisenchlorids — ein Tetrazon entstände. Gleiche Eigenschaften zeigte das phenylirte Allylphenyl-

---

[1]) Ann 239. S. 203.

[2]) Inaug-Diss. Rostock-Aachen. 1890.

hydrazin, das Styrylphenylhydrazin, dargestellt aus Natriumphenylhydrazin und Styrylbromid ($C_6H_5 - CH = CH - CH_2Br$).

Wegen dieser in vielfacher Beziehung abweichenden Eigenschaften der ein ungesättigtes Radical enthaltenden Hydrazine veranlasste mich Herr Professor Dr. A. Michaelis, einerseits die schon dargestellten secundären Hydrazine dieser Art noch des Weiteren zu untersuchen und andererseits Homologe herzustellen.

Zunächst angestellte Versuche ein Vinylphenylhydrazin ($C_6H_5N_2H_2 \cdot C_2H_3$) herzustellen misslangen mir gänzlich. Weder durch Zugabe von Vinylbromid (Siedepunkt 16°) zu in Benzol suspendirtem Natriumphenylhydrazin, noch durch Einleiten von Vinylbromiddampf durch siedendes Phenylhydrazin war ein Vinylphenylhydrazin zu erhalten; das sämmtliche Phenylhydrazin, von welchem ich ausgegangen, konnte ich als chlorwasserstoffsaures Salz zurückgewinnen; ein anderes Resultat wurde auch dann nicht erzielt, wenn ich Natriumphenylhydrazin in Benzol mit Vinylbromid unter Druck im zugeschmolzenen Rohr bis 120° erhitzte oder zum siedenden Phenylhydrazin, auf welche sich Vinylbromid einwirken liess, Chlorzink zusetzte.

Diese Resultate bestätigen die schon früher bekannte Thatsache, dass das Vinylbromid sehr wenig reaktionsfähig ist.

Dagegen gelang es mir aus p-Tolylhydrazin und Allylbromid ein Allyl-p-tolylhydrazin herzustellen, das sich ganz analog dem auf gleichem Wege hergestellten Allylphenylhydrazin verhielt.

Es liefert leicht Condensationsproducte mit Aldehyden und Ketonen, woraus sich Rückschlüsse auf seine unsymmetrische Natur machen lassen, gab

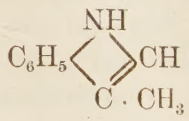
durch Oxydation mit Quecksilberoxyd einen Azokörper und mit Eisenchlorid ein Tetrazon.

Zur näheren Charakterisirung des schon beschriebenen Allyl- und Styrylphenylhydrazins habe ich Versuche zur Darstellung ringförmig geschlossener, stickstoffhaltiger Abkömmlinge ausgeführt. Es wurde schon vorher erwähnt, dass Phenylhydrazin in seiner Reactionsfähigkeit eine grosse Zahl solcher Verbindungen liefert. Neben den Pyrazolderivaten verdienen die Indole das grösste Interesse; hat man zwar schon eine Reihe von Synthesen dieser letzteren Basen, so war dennoch die Herstellung aus den primären und secundären aromatischen Hydrazinen insofern von grosser Bedeutung, als die Leichtigkeit der Darstellung und die guten Ausbeuten es ermöglichten, diese dem Indigo und dem Eiweiss verwandten Körper im weitesten Umfange zu untersuchen.

E. Fischer[1]) stellte aus den Condensationsproducten der Hydrazine mit Aldehyden, Ketonen und Ketonsäuren durch Abspaltung von Ammoniak vermittelst Chlorzink oder Erhitzen mit Mineralsäuren (Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure) zuerst solche Indole her.

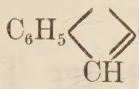
Die chemische Reaction verläuft nach folgenden Formeln:

I. $C_6H_5N_2H_3 + C_2H_5 \cdot CHO = (H_2O) +$
$C_6H_5NHN : CH - CH_2 \cdot CH_3 = NH_3 +$

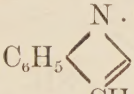


[1]) Ann. 236. S. 116.

II. $C_6H_5N(CH_3) \cdot NH_2 + CO(CH_3)_2 = (H\,O) +$
$C_6H_5N(CH_3)N : C\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} = NH_3 +$



III. $C_6H_5N(CH_3)NH_2 + CH_3CO \cdot COOH = (H_2O) +$
$C_6H_5N(CH_3)N : C\begin{matrix}CH_3\\COOH\end{matrix} = NH_3 +$



I. ist nach der von Baeyer-Fischer'schen Nomenklatur[1]) ein Pr 3 - Methylindol,
II. ein Pr 1^n, 2 - Dimethylindol und
III. eine Pr 1^n, 2 - Methylindolkarbonsäure.

Aus dem vorher genannten unsymmetrischen Allylphenylhydrazin gelang es mir nun Condensationsproducte mit Brenztraubensäure und Acetessigester herzustellen, aus welchem ich durch Ammoniakabspaltung Allylindolkarbonsäuren gewann. (Das Acetessigesterallylphenylhydrazon gab zunächst einen Ester der zugehörigen Allylmethylindolkarbonsäure, der aber durch Verseifen mit alkoholischem Kali sofort in die Karbonsäure überging.)

Die Karbonsäuren gaben leicht die zugehörigen Indole durch Kohlensäureabspaltung beim Erhitzen.

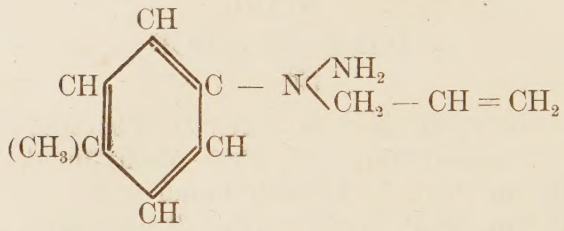
Die Brenztraubensäure- und Acetessigester-Condensationsproducte des β-Styrylphenylhydrazin lieferten mir dagegen keine Indole, weder durch Schmelzen mit Chlorzink, noch durch Erwärmen mit Säure, trotzdem ich die verschiedensten Mengenverhältnisse und Temperaturen anwandte.

---

[1]) Ann. 236. S. 121.

Experimenteller Theil.

Darstellung von unsymmetrischem Allyl-p-tolylhydrazin.



Zur Herstellung von Allyltolylhydrazin verfuhr ich analog den Vorschriften die Fischer und Knoevenagel[1]) zur Darstellung von Allylphenylhydrazin gegeben.

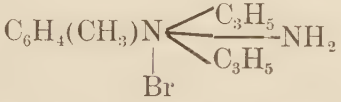
100 g (= 2 Moleküle) frisch bereitetes, durch Destillation gereinigtes p-Tolylhydrazin werden in wasserfreiem Aether gelöst; man wendet ungefähr $1^1/_2$ Liter desselben an, so dass ein geringer Ueberschuss über die zur Lösung nöthigen Menge vorhanden ist; hierzu wird die berechnete Menge Allylbromid (50 g = 1 Molekül) zugesetzt. Nach kurzer Zeit scheidet sich in der Kälte eine krystallinische Masse von bromwasserstoffsaurem Tolylhydrazin aus.

Die Reaction tritt ruhig und glatt ohne starke Wärmeentwickelung nach folgender Gleichung ein:

$$2\,C_6H_4(CH_3)N_2H_3 + C_3H_5Br =$$
$$C_6H_4(CH_3)N_2H_2 \cdot C_3H_5 + C_6H_4(CH_3)N_2H_3 \cdot HBr.$$

[1]) Ann. 239. S. 203.

Zur Vollendung der Reaction lässt man die Synthese 12 Stunden stehen und schüttelt den Kolben während dieser Zeit des öftern um. Dann wird das Tolylhydrazinbromhydrat auf der Saugpumpe abfiltrirt; erhitzt man hierauf die ätherische Lösung noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade am Rückflusskühler, so scheidet sich eine geringe Menge einer festen, weissen Substanz ab, die ihren Eigenschaften nach das Diallyl-p-tolylazoniumbromid



ist; dasselbe ist in Wasser löslich, fällt auf Zusatz concentrirter Natronlauge wieder aus und reducirt Fehling'sche Lösung nicht mehr. Es war jedoch nicht in analysenreinem Zustand zu erhalten.

Zur Trennung vom Azoniumbromid wurde die ätherische Lösung mit Wasser ausgeschüttelt. Hierauf wurde der Aether abdestillirt und das zurückbleibende röthlich gefärbte Oel mit Wasserdämpfen übergetrieben; ich erhielt 22 g eines hellgelben Oels. Da nun anzunehmen, dass dieses neben unsymmetrischem symmetrisches Allyltolylhydrazin, sowie unverändertes Tolylhydrazin enthielte, benutzte ich die Eigenschaft der unsymmetrischen secundären Hydrazine, mit Salzsäure aus heissem Benzol umkrystallisirbare salzsaure Verbindungen zu geben zur Trennung.

Das Oel wurde in der drei- bis vierfachen Menge Benzol aufgenommen und mit Aetzkali getrocknet. Dann leitet man in die abgegossene, eventuell filtrirte Flüssigkeit unter Kühlung trocknes Chlorwasserstoffgas ein; es scheidet sich ein grauweisses Pulver aus, das sich bei Ueberschuss von Salzsäure röthlich färbt.

Dasselbe wird abfiltrirt in heissem Benzol oder Chloroform gelöst und von anhaftendem unlöslichen Tolythydrazinchlorhydrat durch Filtration getrennt; nach dem Erkalten schieden sich so fast 20 g reinen Hydrazinchlorhydrats aus.

Allyl-p-tolylhydrazinchlorhydrat.

$$C_6H_4(CH_3)N - NH_2 \cdot HCl.$$

$$C_3H_5$$

Zur Analyse wurde das Product noch einmal umkrystallisirt; es krystallisirt in grauweisslichen, kleinen voluminösen Blättchen von geringem Gewicht, die sich bei längerem Stehen an der Luft unter Rothfärbung zersetzen; es ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, heissem Benzol und Chloroform; in kaltem Benzol ist es etwas leichter löslich als das entsprechende chlorwasserstoffsaure Allylphenylhydrazin; es schmilzt bei 129° zu einer rothen Flüssigkeit, nachdem es bei 120° sich etwas zu schwärzen und zusammenzusickern beginnt.

Da eine Halogenbestimmung durch Eindampfen des Salzes mit überschüssiger chlorfreier Natronlauge zu keinem genauen Resultate führte, weil das abgeschiedene Hydrazin sich mit den Wasserdämpfen nicht vollständig verflüchtigte, sondern bei Zutritt der Luft schon in der Porzellanschale theilweise verharzte und dort zurückblieb, wurde eine Chlorbestimmung nach Carius mit $AgNO_3$ und Salpetersäure gemacht.

0,1151 g Substanz gab 0,0830 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
% Cl	17,83	17,83.

Das Benzol, aus welchem das salzsaure Tolyl- und Allyltolylhydrazin ausgefallen war, hatte eine

schmutzig grüne Farbe und hinterliess beim Verdunsten eine zähe harzige Masse; wurde diese mit Natronlauge versetzt, so liess sich aus derselben mit Wasserdämpfen eine geringe Menge eines hellgelben Oeles austreiben; dasselbe ist vielleicht symmetrisches Allyltolylhydrazin gewesen, das im Benzolrückstand an Chlorwasserstoffsäure gebunden vorhanden war; die geringe Ausbeute gestattete jedoch keine nähere Untersuchung.

Allyl-p-tolylhydrazin.

Aus dem vorher beschriebenen Chlorhydrat wurde in wässeriger Lösung mit Kalilauge die Base abgeschieden, in Aether aufgenommen und mit Aetzkali getrocknet. Der Destillation unter vermindertem Drucke unterworfen, siedet sie bei 90 mm Druck zwischen 160—170° und geht als ein hellgelbes Oel über, das sich allmählich an der Luft dunkelbraun färbt; dasselbe wurde daher sofort nach der Herstellung analysirt.

I. Kohlenwasserstoffbestimmung:
0,1545 g Substanz ergaben beim Verbrennen mit CuO 0,1228 g H_2O und 0,4191 g CO_2.

II. Stickstoffbestimmung:
0,2330 g Substanz gaben bei 8° und 764 mm Druck 33 ccm N.

	Berechnet:	Gefunden:
% C	74,07	73,98
% H	8,64	8,83
% N	17,28	17,20
	99,99	100,01.

Die Base reducirt in der Wärme leicht Fehling'sche Lösung; sie mischt sich mit den meisten

Lösungsmitteln, wie Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform und löst sich in verdünnten Säuren.

Aber selbst die reine Base zeigt, mit Salzsäure und Kaliumbichromat versetzt, noch eine schwache fuchsinrothe Färbung, eine Reaction, die nach Angaben von Knorr den Pyrazolinen zukommt. Der Base hafteten also trotz der Reinigung durch das salzsaure Salz und trotz der Destillation noch Spuren eines Pyrazolins an, das sich gleichzeitig mit Allyltolylhydrazin in geringer Menge gebildet hatte.

Ueber die Constitution des Allyltolylhydrazins konnten seine Oxydationsproducte keinen Aufschluss geben, da dasselbe sowohl eine Azoverbindung, wie ein Tetrazon giebt, worauf ich später zurückkommen werde.

Für die unsymmetrische Constitution des Allyltolylhydrazin spricht erstlich die dem unsymmetrischen Allylphenylhydrazin analoge Herstellungsweise aus dem in heissem Benzol löslichen chlorwasserstoffsauren Salz; ferner der Umstand, dass es erst in der Wärme Fehling'sche Lösung reducirte und mit Ketonen und Aldehyden sehr leicht Hydrazone gab. Liefern doch die symmetrischen Hydrazine keine oder nur schwer solche; symmetrisches Diphenylhydrazin, das Hydrazobenzol[1]), mit Benzaldehyd beispielsweise erst beim längeren Erhitzen auf 120—150° im Oelbade.

E. Fischer[2]) spricht den Hydrazonen auch aus verschiedenen Gründen die Formel

$$C_6H_5N - N = C =$$

zu, ebenso A. Michaelis und Philips[3]) auf Grund

[1]) H. Cornelius und B. Homolka Ber. 19. S. 2239.
[2]) Ber. 21. S. 986.
[3]) Ann. 252. S. 292.

von Untersuchungen über das α-Benzylphenylhydrazin.

Von den Condensationsproducten seien im Folgenden die des Benzaldehyds und Zimmtaldehyds mit Allyltolylhydrazin näher beschrieben.

Benzylidenallyl-p-tolylhydrazon.

$$C_6H_4(CH_3)N - N = CH - C_6H_5.$$

$$C_3H_5$$

Schon das rohe undestillirte Allyltolylhydrazin lieferte, mit der berechneten Menge Benzaldehyd versetzt, nach kurzer Zeit unter Wasserabspaltung bei schwacher Wärmeentwickelung ein krystallinisches Product, das durch einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt wurde; die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Eine Stickstoffbestimmung von den erhaltenen krystallinischen weissen Nadeln ergab den für Benzylidenallyltolylhydrazon verlangten Werth;

0,2105 g Substanz ergaben bei 16° und 758 mm Druck 20,6 ccm Stickstoff.

	Berechnet:	Gefunden:
% N	11,20	11,43.

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 61°; sie ist in heissem Alkohol und Aether leicht, in kaltem Alkohol schwer löslich.

Cinnamylidenallyl-p-tolylhydrazon.

$$C_6H_4(CH_3)N(C_3H_5) - N = CH - CH = CH \cdot C_6H_5.$$

Löst man das salzsaure Allyltolylhydrazin in Wasser, giebt die berechnete Menge Zimmtaldehyd hinzu und lässt langsam sehr verdünnte Natron-

lauge zutropfen, so scheidet sich ein gelbes, klebriges Product aus, das beim Umkrystallisiren aus heissem Alkohol das Cinnamylidenallyltolydhydrazon in gelb gefärbten, krystallinischen Nädelchen, die auch bei mehrmaligem Umkrystallisiren die gelbe Farbe nicht verlieren, lieferte.

Stickstoffbestimmung:

0,1870 g Substanz gaben bei 17° und 760 mm Druck 17,2 ccm Stickstoff.

	Berechnet:	Gefunden:
% N	10,15	10,59.

Die Verbindung schmilzt bei 118°, ist leicht löslich in Aether und heissem Alkohol, schwer löslich in kaltem.

Verhalten des α-Allyltolylhydrazins gegen Oxydationsmittel.

I. Azoallyltolyl.

Löst man Allyltolylhydrazin in der zwanzigfachen Menge Aether und giebt langsam gefälltes, gelbes Quecksilberoxyd zu, so wird dasselbe durch Reduction schwärzlich grau gefärbt, und man sieht aus dem Aether kleine Gasbläschen aufsteigen; die Reaction ist beendigt, wenn eine kleine, vom entstandenen Quecksilberoxydul, beziehungsweise Quecksilber abfiltrirte Menge neu hinzugeführtes Quecksilberoxyd vollständig unverändert lässt.

Man filtrirt hierauf sämmtliches Quecksilberoxyd nebst seinen Reductionsproducten ab, wäscht den Aether mit wenig Wasser, dem man einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure zugesetzt hat, um eventuell vorhandenes, unverändertes Hydrazin zu entfernen, aus, trocknet mit Aetzkali und destillirt den Aether ab; es hinterbleibt ein fester, rothbrauner Körper. Es schien nun im ersten Augenblick so, als ob die Reaction normal verlaufen sei, dass sich nämlich ein festes Tetrazon gebildet habe von der Formel:

$$\begin{matrix} C_6H_4(CH_3) \\ C_3H_5 \end{matrix}\!\!>\! N - N = N - N\!<\!\!\begin{matrix} (CH_3)C_6H_4 \\ C_3H_5. \end{matrix}$$

Dagegen sprechen jedoch folgende Thatsachen: Erhitzt man den Körper auf dem Platinblech über

der Bunsenflamme, so findet ein ruhiges Schmelzen und Verbrennen des Körpers ohne Verpuffen statt; auch lässt sich derselbe unter vermindertem Druck destilliren und zeigte bei einer Molekulargewichtsbestimmung den halben Werth von dem für das Tetrazon verlangten.

Da ich bei der Oxydation eine Pyrazolbildung nach der Formel:

$$\begin{array}{l} C_6H_4(CH_3)N - NH_2 + O - H_2O = \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad CH_2 - CH = CH_2 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} C_6H_4(CH_3)N \text{———————} NH \\ \qquad\qquad\quad | \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad CH_2 - CH = CH \end{array}$$

an und für sich für unwahrscheinlich hielt (die reine Verbindung zeigte auch beim Versetzen mit mässig concentrirter Salzsäure und Kaliumbichromat keine den Pyrazolen zukommende Färbung), so musste ich annehmen, dass sich durch Umlagerung ein Azokörper, analog dem aus Allylphenylhydrazin entstandenen [1]), nach der Formel:

$$\begin{array}{l} C_6H_4(CH_3)N - NH_2 + O - H_2O = \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad C_3H_5 \end{array}$$

$$C_6H_4(CH_3)N = NC_3H_5$$

gebildet habe; für diesen sprechen die Analysen und die Molekulargewichtsbestimmung.

Der Körper war in den meisten Lösungmitteln, wie Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol sehr leicht löslich, krystallisirte aber aus denselben nur schwer, meist erst nachdem fast das ganze Lösungsmittel weggedunstet war, in farblosen Blättchen, denen aber noch deutlich sichtbar Verunreinigungen an-

[1]) C. Claessen, Inaug.-Diss. Rostock. S. 22.

hafteten, aus; in viel heissem Petroläther war er löslich, fiel jedoch beim Erkalten als rothes, krypto-krystallines Pulver aus.

Da auf diese Weisen kein reines Product erhalten wurde, unterwarf ich ihn zur Reinigung der Destillation unter vermindertem Druck; bei 20—30 mm ging bei 110° eine Flüssigkeit über, die sofort in der Vorlage zu einer weissen krystallinischen Masse erstarrte; dieselbe wurde von einer geringen Menge anhaftenden braunen Oeles durch Auswaschen mit sehr wenig Petroläther befreit, auf einem Thonteller abgepresst und so zur weiteren Untersuchung benutzt. Die Verbindung schmilzt zwischen 94—97° zu einem hellgelben Oel, ohne sich zu zersetzen; bei längerem Stehen an der Luft verändert sich dieselbe.

I. Kohlenwasserstoffbestimmung:
0,1483 g Substanz ergaben 0,4066 g CO_2 und 0,1090 g H_2O.

II. Stickstoffbestimmung:
0,1170 g Substanz gaben bei 15° und 754 mm Druck 17,4 ccm Stickstoff.

	Berechnet:	Gefunden:
% C	75,00	74,78
% H	7,50	8,16
% N	17,50	17,29.

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde nach der Raoult'schen Methode mit dem Beckmann'schen Apparat ausgeführt.

Molekulare Depression des Eisessigs = 39.

	Procentgehalt der Eisessiglösung:	Temperaturerniedrigung (Mittel von je 3 Ablesungen):
I.	0,286	0,08°
II.	0,492	0,11°.

Molekurgewicht:

Berechnet:	Gefunden: I.	II.
160	140	174

Mittel: 157.

II. Diallyldi-p-tolyltetrazon.

$$\begin{matrix} C_6H_4(CH_3) \\ C_3H_5 \end{matrix}\!\!>N - N = N - N<\!\!\begin{matrix} C_6H_4(CH_3) \\ C_3H_5. \end{matrix}$$

Giesst man in einen Scheidetrichter zu einer verdünnten Eisenchloridlösung Allyltolylhydrazin und schüttelt stark um, so färbt sich die Lösung schmutzig dunkelroth; zieht man diese mit Aether aus, so erhält man nach dem Verdunsten des Aethers ein krystallinisches, blätteriges Product. Dasselbe wird aus heissem Alkohol umkrystallisirt; es charakterisirt sich als das Tetrazon. Auf dem Platinblech erhitzt, verpufft es; ist in Aether und heissem Alkohol leicht löslich; bei längerem Erhitzen in Alkohol krystallisirt es nicht mehr aus demselben aus, es verbleibt alsdann beim Wegdunsten des Alkohols ein harziges, dunkelbraun gefärbtes Zersetzungsproduct.

Es schmilzt bei 104°.

Stickstoffbestimmung:

0,1870 g Substanz gaben bei 13° und 751 mm Druck 28,5 ccm Sticktoff.

	Berechnet:	Gefunden:
% N	17,50	17,80.

Thionylallylphenylhydrazon.

Allylphenylhydrazin, in verdünnter Essigsäure gelöst, wird mit der theoretisch berechneten Menge Thionylanilin versetzt; es scheidet sich ein rothes Oel sofort aus, das zur Analyse mit Wasser wiederholt ausgewaschen und dann mit Wasserdämpfen überdestillirt wird. Es wird mit Aether aufgenommen, mit Chlorcalcium getrocknet und nach Verdunsten des Alkoholes analysirt.

I. 0,3328 g Substanz gaben 0,3905 $BaSO_4$.
II. 0,2505 g gaben 0,2990 $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
% S	16,50	16,13	16,40.

Es lässt sich nicht für sich destilliren.

Einwirkung von Brenztraubensäure auf Allylphenylhydrazin. Allylindol.

Brenztraubensäureallylphenylhydrazon.

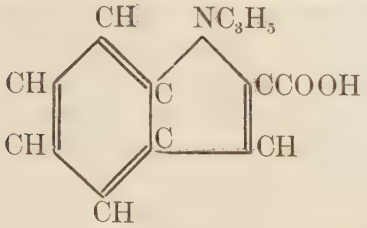
$$C_6H_5N(C_3H_5) - N = C\begin{cases} COOH \\ CH_3. \end{cases}$$

Löst man 10 g reines unsymmetrisches, aus Natriumphenylhydrazin und Allylbromid hergestelltes Allylphenyhydrazin in verdünnter Essigsäure und giesst 6 g Brenztraubensäure zu, so findet eine Trübung der Flüssigkeit statt, und es scheidet sich in 2--3 Stunden fast die ganze theoretisch berechnete Menge an Hydrazon als rothes Oel aus; dasselbe wurde durch Ausschütteln mit Aether und Verdampfen desselben isolirt.

Da dasselbe, selbst wenn man es längere Zeit in Eismischung stellt, nicht krystallinisch erstarrt, auch nicht destillirbar war, so musste auf die Analyse verzichtet werden; die Zusammensetzung der Verbindung entspricht jedoch jedenfalls der der Hydrazone im Allgemeinen.

Es reducirt Fehling'sche Lösung nicht mehr; mit den meisten Lösungsmitteln, wie Alkohol, Aether, Chlorform, Benzol mischt es sich.

Pr 1ⁿ, 2 - Allylindolkarbonsäure.

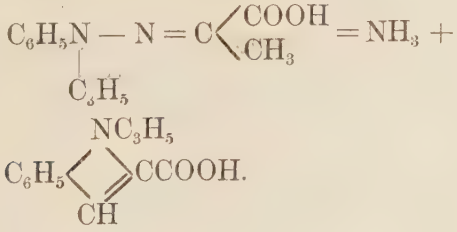


Giebt man zum Brenztraubensäureallylphenylhydrazon die fünfzehnfache Gewichtsmenge zwanzigprocentiger Chlorwasserstoffsäure und erwärmt schwach auf dem Wasserbade, so löst sich das Hydrazon theilweise; nach kurzer Zeit scheidet sich aber ein weisses, voluminöses krystallinisches Product aus, das noch ungelöste Hydrazon wandelt sich ebenfalls in diese Masse um. Man erhitzt, um die Abscheidung zu vollenden, noch kurze Zeit auf dem Wasserbade, lässt erkalten, filtrirt mit der Saugpumpe die Salzsäure ab und wäscht mit kaltem Wasser nach. Das erhaltene Product wird durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Alkohol oder Eisessig rein erhalten in kleinen weissen Nädelchen vom Schmelzpunkt 182 °.

Aus der Salzsäure lässt sich durch Eindampfen keine zweite Krystallisation gewinnen, da sich nur ein harziges Zersetzungsproduct ausscheidet.

Aus 10 g Allylphenylhydrazin erhielt ich ungefähr 8 g reine Verbindung.

Die Reaction verlief nach der Formel:



Die Verbindung erwies sich als die Karbonsäure des Allylindols, da sie sich in Alkalien löste und Salz lieferte; als Karbonsäure giebt sie keine Fichtenspahnreaction[1]), erhitzt man dieselbe jedoch kurze Zeit in stark concentrirter Salzsäure und taucht einen mit Alkohol getränkten Fichtenspahn ein, so erhält man eine dunkelrothe Färbung desselben: die Karbonsäure wird also wohl in der concentrirten Säure eine Zersetzung erlitten haben.

Der Allylrest ist unverändert in der Verbindung enthalten, da sie in ätherischer Lösung genau die berechnete Menge Brom (auf ein Molekül zwei Atome) aufnimmt, jedoch ist die entstandene Dibrompropylverbindung eine harzige, klebrige Masse, die sich nicht krystallisiren und analysiren liess.

Stickstoffbestimmung:

I. 0,3388 g Substanz gaben bei 12° und 751 mm Druck 20,2 ccm Stickstoff.

II. 0,3490 g Substanz gaben bei 12° und 743 mm Druck 21,4 ccm Stickstoff.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,1805 g Substanz gaben 0,0940 g H_2O und 0,4740 g CO_2.

	Berechnet für:	Gefunden:	
	$C_{12}H_{11}NO_2$	I.	II.
% N	6,97	6,99	7,11
% C	71,64	71,63	
% H	5,47	5,78.	

Erhitzt man die Verbindung, so beginnt dieselbe bei 120° zu sublimiren, eine Eigenschaft, die auch die von Raschen[2]) dargestellte B_3Pr_2-Methyl-

[1]) Cfr. E. Fischer, Ann. 236. S. 123.

[2]) Ann. 239. S. 226.

indolkarbonsäure zeigt; man erhält so bis zu 1 Centimeter lange feine filzige Nadeln der Karbonsäure, deren Schmelzpunkt (177°) um 5° niedriger liegt, als derjenige der durch Krystallisation erhaltenen.

Bei höherer Temperatur (über 185°) spaltet sie Kohlensäure ab. Sie ist in heissem Alkohol und Eisessig leicht löslich, schwerer in Wasser, Aether und Benzol.

Allylindolkarbonsaures Baryum.

$$\left.\begin{matrix}(C_{11}H_{10}NCO \cdot O)\\(C_{11}H_{10}NCO \cdot O)\end{matrix}\right\rangle Ba + 2\,H_2O.$$

Löst man Allylindolkarbonsäure in Ammoniak (unter Vermeidung von Ueberschuss des letzteren) und giebt eine Chlorbaryumlösung zu, so scheiden sich nach einiger Zeit grosse röthlich gefärbte Blättchen von allylindolkarbonsaurem Baryum aus; es lässt sich aus Wasser umkrystallisiren und enthält zwei Moleküle Krystallwasser.

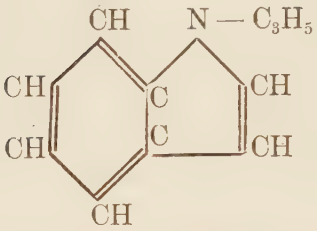
Die Analysen wurden mit lufttrockener Substanz ausgeführt; eine directe Wasserbestimmung war unmöglich, da das Salz sich schon beim Trocknen bei 100° zersetzte.

I. 0,2855 g Substanz gaben 0,1170 g $BaSO_4$.

II. 0,5813 g Substanz gaben 0,2355 g $BaSO_4$.

	Berechnet für:	Gefunden:	
$(C_{11}H_{10}NO_2)_2Ba + 2\,H_2O$		I.	II.
% Ba	23,91	24,10	23,83.

Pr 1ⁿ - Allylindol.



Man erhält dasselbe durch Abspalten der Kohlensäure aus der Allylindolkarbonsäure durch Erhitzen auf 190—200°; da nun hierbei, wie schon vorher gesagt, ein grosser Theil der Säure sublimirt, vollzieht man das Erhitzen am besten in einem zugeschmolzenen Rohr im Bombenofen.

Die Reaction verläuft so quantitativ. Man kann die rohe Karbonsäure hierzu benutzen, nur darf derselben keine Salzsäure mehr anhaften, da dieselbe unter Druck zersetzend wirkt.

Beim Oeffnen des Rohres entweicht Kohlensäure; das Allylindol, eine gelbbraune Flüssigkeit wird mit wenig Aether aus dem Rohr ausgespült und destillirt; es siedet bei normalem Druck ohne Zersetzung bei 252°.

Das Destillat ist fast wasserhell und fast geruchlos; es erstarrt selbst bei längerem Stehen in einer Kältemischung nicht, mit Pikrinsäure giebt es aus Alkohol eine rothe Verbindung, die, aus Benzo umkrystallisirt, rothe Nadeln liefert; es liefert eine dunkelrothe Fichtenspahnreaction; in verdünnter Salzsäure ist es vollständlich unlöslich, in concentrirter löst es sich anfangs klar auf, doch scheidet es nach einiger Zeit einen weissen flockigen Niederschlag aus; mit Kaliumnitrit in Eisessiglösung versetzt, giebt es einen rothbrauen Niederschlag; mit den meisten Lösungsmitteln mischt es sich.

Auch das Allylindol nahm die berechnete Menge Brom in Aether auf, es blieb aber nach dem Verdunsten eine schmierige Verbindung zurück, die sich nicht reinigen liess.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

I. 0,2007 g Substanz gaben 0,1253 H_2O und 0,6185 g CO_2.

II. 0,2018 g Substanz lieferten 0,1285 g H_2O und 0,6213 g CO_2.

	Berechnet für:	Gefunden:	
	$C_{11}H_{11}N$	I.	II.
% C	84,08	84,06	83,95
% H	7,01	6,94	7,09.

Einwirkung von Acetessigester auf Allylphenylhydrazin. Allylmethylindol.

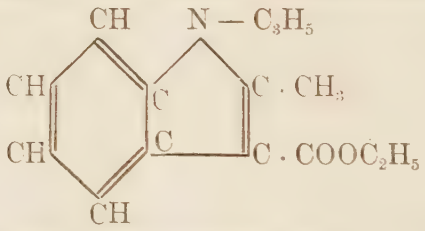
Acetessigesterallylphenylhydrazon.

$$C_6H_5 - \underset{\underset{C_3H_5}{|}}{N} - N = C\begin{matrix}CH_3\\ CH_2 - COOC_2H_5\end{matrix}.$$

Löst man 10 g unsymmetrisches Allylphenylhydrazin in verdünnter Essigsäure und giebt 9 g Acetessigester zu, so trübt sich die Flüssigkeit, und es scheidet sich innerhalb kurzer Zeit die berechnete Menge an Acetessigesterallylphenylhydrazon aus.

Man zieht dasselbe mit Aether aus der Essigsäure aus; es ist eine dunkelrothe zähe Flüssigkeit, die selbst bei längerem Stehen in Eismischung nicht erstarrt. In Alkohol, Aether, Petroläther löst es sich leicht; Fehling'sche Lösung reducirt es nicht.

Pr 1[u], 2, 3 - Allylmethylindolkarbonsäureäthylester.

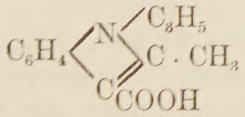


Mischt man das Acetessigesterhydrazon mit der 10- bis 15-fachen Menge frisch geschmolzenen, fein gepulverten Chlorzinks in einem grossen Porzellantiegel und erwärmt auf dem Wasserbade, so findet

ein starkes Aufschäumen statt. Zur Beendigung der Reaction erhitzt man noch kurze Zeit auf dem Oelbade bis 130°. Die Schmelze wird hierauf mit viel heissem, schwach angesäuerten Wasser zur Lösung des Chlorzinks versetzt; das sich abscheidende Oel wird mit Aether extrahirt. Aus dem Aether krystallisirt alsdann der Allylmethylindolkarbonsäureester in kleinen Blättchen aus; die Ausbeute ist sehr gering.

Der Ester löst sich in Aether, Benzol und in Alkohol, schwerer in Petroläther. Zur Analyse wurde er aus einem Gemisch von Alkohol und Petroläther krystallisirt; die Stickstoffbestimmung ergab jedoch einen zu hohen Werth: es schien sich mithin schon ein Theil des Esters verseift zu haben. Daher stellte ich aus dem gesammten Product die Säure her.

Pr 1ª. 2, 3 - Allylmethylindolkarbonsäure.



Zum Verseifen kocht man den Ester mit zwanzigprocentiger alkoholischer Kalilauge 15 Minuten lang am Rückflusskühler, verdünnt dann mit Wasser, verdampft den Alkohol auf dem Wasserbade und übersättigt die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure. Die Säure scheidet sich als eine zähe Masse aus; dieselbe wird in heissem Alkohol mit Thierkohle gekocht; beim Erkalten fällt eine hellbraune Krystallmasse aus, die zum zweiten Male aus Alkohol umkrystallirt, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 167° bis 168° liefert.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,1900 g Substanz gaben 0,1055 g H_2O und 0,5035 g CO_2.

Stickstoffbestimmung:

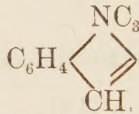
0,1920 g Substanz gaben bei 5,5 ° und 774 mm Druck 10,0 ccm Stickstoff.

	Berechnet für: $C_{13}H_{13}NO_2$	Gefunden:
% C	72,56	72,26
% H	6,19	6,16
% N	6,51	6,48.

Die Säure ist in Akalien löslich; sie löst sich in Wasser, Aether, Benzol schwer, leichter in heissem Alkohol; sie besitzt einen eigenthümlichen, nicht unangenehmen Geruch.

Durch Kohlensäureabspaltung liefert sie das:

Pr 1ⁿ, 2 - Allylmethylindol.



Erhitzt man die Säure auf 170—175 °, so spaltet sie glatt Kohlensäure ab; das rückständige Indol wurde mit Wasserdämpfen zur Reinigung übergetrieben, mit Aether aus dem Wasser ausgezogen und mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Wegdunsten des Aethers blieb das Allylmethylindol als hellgelbes hochsiedendes Oel zurück.

Stickstoffbestimmung:

0,1560 g der Verbindung gaben bei 12 ° und 758 mm Druck 10,8 ccm Stickstoff.

	Berechnet für: $C_{12}H_{13}N$	Gefunden:
% N	8,14	8,26.

Allylmethylindol giebt eine kirschrothe Fichtenspahnreaction; mit Pikrinsäure in alkoholischer Lösung schöne rothe Krystalle; als Allylverbindung nimmt es in ätherischer Lösung Brom auf; mit den meisten Lösungsmitteln, wie Alkohol, Aether, Benzol mischt es sich.

Condensation der Brenztraubensäure und des Acetessigesters mit Styrylphenylhydrazin.

Unsymmetrisches Styrylphenylhydrazin, das nach den Vorschriften von C. Claessen aus Natriumphenylhydrazin und Styrylbromid[1]) hergestellt war, wurde in schwach salzsaurem Wasser gelöst; gab man hierzu die berechnete Menge Brenztraubensäure, so schied sich in kurzer Zeit das Brenztraubensäurestyryphenylhydrazon aus; dasselbe ist ein zähflüssiges Product, das sich nicht weiter reinigen liess. Ein Indol hieraus darsustellen, gelang mir nicht, weder durch Erhitzen mit Salzsäure noch durch Schmelzen mit Chlorzink; es blieben harzige Producte zurück, die in Alkohol gelöst nicht die geringste Fichtenspahnreaction zeigten.

---

[1]) C. Claessen gewann ein unreines Styrylbromid durch Erhitzen von Zimmtalkohol mit destillirter Bromwasserstoffsäure als eine „beim Abkühlen nicht erstarrende Flüssigkeit" (Inaug-Diss. S. 28); ich erhielt dasselbe in grossen grünlichweissen Blättchen vom Schmelzpunkt 29°, die annähernd den verlangten Bromgehalt bei der Analyse ergaben (0,4405 g Substanz gaben 0,4100 g AgBr, Br berechnet 40,6 %, gefunden 39,60 %); zur Darstellung versetzte ich Zimmtalkohol, in Chloroform gelöst, tropfenweise mit der berechneten Menge Phosphortribromid. Die Reaction fand unter starker Wärmeentwickelung statt; die gebildete phosphorige Säure wurde mit Wasser ausgezogen, die Chloroformlösung mit Chlorcalcium getrocknet und das Chloroform im Vacuumexsiccator verdunstet; eine dichte Krystallmasse von Styrylbromid blieb zurück.

Durch Einwirkung von Acetessigester auf Styrylphenylhydrazin entstand ein Hydrazon, das aus Aether als eine gelbe feste Masse erhalten wurde, das jedoch von anhaftenden harzigen Producten nur sehr schwer zu trennen war; aus anderen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Benzol konnte ich es nur als zähflüssige Masse zurückerhalten.

Beim Erhitzen des Hydrazons mit concentrirter Salzsäure erhielt ich theilweise Acetessigester und Styrylphenylhydrazin zurück. Beim Schmelzen mit Chlorzink erhielt ich harzige Produckte, die fäcesartigen Geruch hatten und eine dunkelrothe Fichtenspahnreaction gaben; es müssen sich aber wohl nur geringe Spuren eines Indols gebildet haben, dessen Isolirung mir nicht gelang.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität zu Rostock ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. A. Michaelis, auf dessen Veranlassung ich die Arbeit unternahm, für die mir erwiesene Unterstützung bei derselben meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Karl Luxembourg.